



JC05 Rec'd PCT/PTO 24 SEP 2001

PATENT  
2429-1-007

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

APPLICANTS : Luis Ángel VILLAESCUSA ALONSO *et al*  
SERIAL NO. : 09/868,891  
FILED : June 22, 2001  
FOR : ZEOLITE ITQ-7

**PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

Dear Sir:

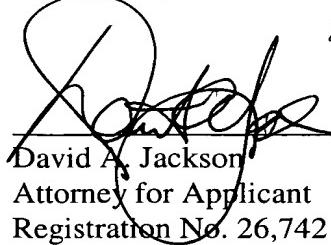
Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
SPAIN	P-9802697	December 22, 1998

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,

  
David A. Jackson  
Attorney for Applicant  
Registration No. 26,742

AK4  
C7,  
12/5/01

NOV 07 2001  
TC

KLAUBER & JACKSON  
411 Hackensack Avenue  
Hackensack, NJ 07601  
(201)487-5800

RECEIVED  
SEP 26 2001  
PCF/INITIAL PROCESSING



# OFICINA ESPAÑOLA

de

**PATENTES y MARCAS**

# CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 9802697, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 22 de Diciembre de 1998.

Madrid, 27 de julio de 2001

El Director del Departamento de Patentes  
e Información Tecnológica.

R.D.

M. MADRUGA

RECIBIDO  
NOV 07 2001  
TO 1700





OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y  
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

PATENTE DE INVENCION  MODELO DE UTILIDAD

NUMERO DE SOLICITUD

P 9 8 0 2 6 9 7

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA		(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD		FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM	
				(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO <b>VALENCIA</b> 46	
(4) SOLICITANTES(S)	APELLOS O DENOMINACION JURIDICA <b>UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS</b>			NOMBRE	DNI
<div style="text-align: right; margin-right: 100px;"> <b>OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS</b>          Dpto. SECRETARIA GENERAL          REPROGRAFIA          Panamá, 1 - Madrid 28071       </div>					
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE DOMICILIO C.T.T. - Camino de Vera s/n LOCALIDAD VALENCIA PROVINCIA VALENCIA PAIS RESIDENCIA ESPAÑA NACIONALIDAD ESPAÑOLA					
(6) INVENTORES		<input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O UNICO INVENTOR		(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
		APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD	COD. NACION
		VILLAESCUSA ALONSO CAMBLOR FERNANDEZ	LUIS ANGEL MIGUEL ANGEL	Español Espanol	ES* ES
(9) TITULO DE LA INVENCION <b>ZEOLITA ITQ-7</b>					
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(11) EXPOSICIONES OFICIALES LUGAR FECHA					
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD PAIS DE ORIGEN COD. PAIS NUMERO FECHA					
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(14) REPRESENTANTE		APELLOS		NOMBRE	CODIGO
DOMICILIO		LOCALIDAD		PROVINCIA	COD.POSTAL
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN				FIRMA DEL FUNCIONARIO	
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. N.º DE PAGINAS..... 9 <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. N.º DE PAGINAS. 4 <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. N.º DE PAGINAS..... 6 <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD				<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS	
FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE  Fdo.: <b>Justo Nieto</b> Rector					
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.					



## OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

NUMERO DE SOLICITUD

FECHA DE PRESENTACION

## HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

 PATENTE DE INVENCION MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI
(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR:		FECHA:	
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA

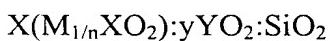


DATOS DE PRIORIDAD			A1	PATENTE DE INVENCION
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS	(21) NUMERO DE SOLICITUD	P9802697
			(22) FECHA DE PRESENTACION	

(71) SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS		NACIONALIDAD ESPAÑOLA		
DOMICILIO C.T.T.- Camino de Vera s/n VALENCIA		46022 VALENCIA		
(72) INVENTOR (ES) VILLAESCUSA ALONSO CAMBLOR FERNANDEZ		LUIS ANGEL MIGUEL ANGEL		
(73) TITULAR (ES) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS				
(11) N.º DE PUBLICACION	(45) FECHA DE PUBLICACION	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)	
(51) Int. Cl. C01B 39/48				
(54) TITULO ZEOLITA ITQ-7				
(57) RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)				

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica denominado ITQ-7, al procedimiento de su preparación y a la utilización de ITQ-7 en procesos de separación y transformación de compuestos orgánicos.

En estado calcinado y anhidro, la composición química del material ITQ-7 corresponde a la fórmula empírica:



donde x posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser igual a cero; M es  $H^+$  o un catión inorgánico de carga +n; X es un elemento químico de estado de oxidación +3 (Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (Ti, Ge, V). Cuando x=0 e y=0 el material ITQ-7 puede describirse como una nueva forma polimórfica de la sílice de carácter microporoso. El material zeolítico de esta invención se caracteriza también por su patrón de difracción de rayos X característico y sus propiedades microporosas.

El proceso de preparación se caracteriza por el uso de uno o varios aditivos orgánicos en una mezcla de reacción que se hace cristalizar mediante calentamiento.

Título

Zeolita ITQ-7.

Campo de la Técnica

5 Materiales cristalinos microporosos.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros  $\text{TO}_4$  (donde T representa átomos con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B, Ga,...) que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas orgánicas y  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



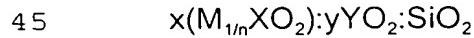
donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos postsíntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

Por otro lado, una zeolita se caracteriza además por su estructura cristalina, que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas se diferencian entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado ITQ-7, a su método de obtención y a sus aplicaciones.

Tal material se caracteriza por su composición química y por su patrón de difracción de rayos X. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-7 puede representarse mediante la fórmula empírica



en la cual x posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es  $\text{H}^+$  o un catión inorgánico de

P9802097

Título

Zeolita ITQ-7.

Campo de la Técnica

5 Materiales cristalinos microporosos.

Antecedentes

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable caracterizados por una red cristalina de tetraedros  $\text{TO}_4$  (donde T representa átomos

10 con estado de oxidación formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ti, Al, Ge, B, Ga,...) que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares. Cuando algunos de los

15 átomos T presentan un estado de oxidación inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas negativas que se compensan mediante la presencia en los canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En dichos canales y cavidades

20 pueden alojarse también moléculas orgánicas y  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que, de manera general, la composición química de las zeolitas puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes, generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas. Aunque la naturaleza de M, X, Y y R y

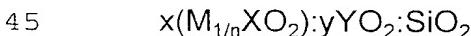
25 los valores de x, y, z, y w pueden, en general, ser variados mediante tratamientos postsíntesis, la composición química de una zeolita (tal y como se sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

Por otro lado, una zeolita se caracteriza además por su estructura cristalina, 30 que define un sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico. De esta manera, las zeolitas se diferencian entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos 35 industriales.

Descripción de la invención

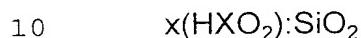
La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado ITQ-7, a su método de obtención y a sus 40 aplicaciones.

Tal material se caracteriza por su composición química y por su patrón de difracción de rayos X. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-7 puede representarse mediante la fórmula empírica





en la cual  $x$  posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero;  $y$  tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero;  $M$  es  $H^+$  o un catión inorgánico de carga  $+n$ ;  $X$  es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e  $Y$  es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V). Cuando  $x=0$  e  $y=0$  el material puede ser descrito como una nueva forma polimórfica de la sílice ( $SiO_2$ ) caracterizada por su carácter microporoso. En una forma preferida de la de la presente invención, ITQ-7 tiene la composición, en estado calcinado y anhidro



donde  $X$  es un elemento trivalente y  $x$  posee un valor inferior a 0,06 y puede ser igual a cero, en cuyo caso el material puede ser descrito mediante la fórmula  $SiO_2$ . Es posible, sin embargo, en función del método de síntesis y de su calcinación o 15 tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos Si-OH (silanoles). Estos defectos no han sido incluídos en las fórmulas empíricas anteriores. En una forma preferida de la presente invención, ITQ-7 presenta una muy baja concentración de este tipo de defectos (concentración de silanoles inferior al 15% con respecto al total de átomos de Si, 20 preferiblemente inferior al 6%, medido por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{29}Si$  en ángulo mágico).

El patrón de difracción de rayos X de ITQ-7 tal y como se sintetiza obtenido por el método de polvo utilizando una rendija divergencia fija se caracteriza por los siguientes valores de espaciados interplanares ( $d$ ) e intensidades relativas ( $I/I_0$ ):

25

Tabla I

	<u><math>d(\text{\AA})</math></u>	<u><math>I/I_0(\%)</math></u>
	6.9	35
	7.08	40
30	7.78	25
	9.78	45
	9.89	60
	12.07	15
	12.66	20
35	13.78	<5
	14.27	5
	15.51	10
	15.73	5
	17.01	35
40	17.18	10
	18.77	10
	18.97	20
	19.60	35
	19.79	40
45	20.83	10
	21.22	20



	21.90	70
	22.33	100
	22.40	40
	22.52	10
5	23.04	5
	23.39	25
	24.21	20
	25.05	10
	25.39	10
10	25.76	10
	26.04	5
	26.33	<5
	27.37	5
	27.79	10
15	28.40	15
	28.49	10
	28.79	5
	29.02	10
	29.56	20
20	29.83	15
	30.09	5
	30.41	<5
	30.80	5
	31.25	10
25	31.69	<5
	32.10	<5
	32.47	<5
	32.86	10
	33.02	20
30	34.30	<5
	35.16	5
	35.70	15
	36.16	10
	36.40	<5
35	37.06	<5
	37.90	<5
	38.44	<5
	39.09	<5
	39.77	<5

40

Las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos dependen en cierta medida de la composición química del material (el patrón representado en la Tabla I se refiere a materiales cuya red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio,  $\text{SiO}_2$  y sintetizado usando un catión de amonio cuaternario como agente director de estructura) y también pueden estar afectados por alteraciones estructurales tales como intercrecimientos, maclas y defectos de apilamiento. Las 45



intensidades relativas pueden estar también afectadas por fenómenos de orientación preferente de los cristales, producidos en la preparación de la muestra, mientras que la precisión en la medida del espaciado interplanar depende de la calidad de alineamiento del goniómetro. Además, la calcinación da lugar a cambios significativos en el patrón de difracción de rayos X, debido a la eliminación de compuestos orgánicos retenidos durante la síntesis en los poros de la zeolita, por lo que en la Tabla II se representa el patrón de difracción de ITQ-7 calcinada de composición  $\text{SiO}_2$ .

10

Tabla II

	<u>d(Å)</u>	<u>I/I<sub>0</sub>(%)</u>
15	6.9	55
	7.05	100
	7.76	45
	9.76	80
	9.86	40
20	12.59	<5
	13.78	10
	14.05	5
	14.22	<5
	15.43	10
25	15.66	10
	15.82	<5
	16.95	5
	17.13	5
	18.70	<5
30	18.90	10
	19.54	15
	19.73	15
	20.76	<5
	21.13	10
35	21.88	40
	22.25	60
	22.32	20
	22.40	5
	22.98	<5
40	23.32	10
	24.14	10
	24.96	5
	25.30	5
	25.68	5
45	25.98	5



	26.25	5
	27.26	<5
	27.72	10
	28.31	10
5	28.40	5
	28.49	<5
	28.94	5
	29.49	10
	29.75	5
10	30.00	5
	30.35	<5
	30.67	<5
	31.14	10
	31.60	<5
15	31.92	<5
	32.40	<5
	32.90	5
	34.26	<5
	35.04	<5
20	35.64	5
	36.01	<5
	36.27	<5
	36.95	<5
	37.82	<5
25	38.33	<5
	38.97	<5
	39.65	<5

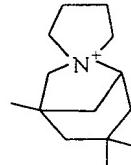
Tanto las intensidades relativas de los picos como sus anchuras pueden estar afectadas, además de por fenómenos de orientación preferente y diferencias de tamaño de cristal, por alteraciones estructurales como maclas, intercrecimientos y defectos de apilamiento. Estas diferencias se ilustran en la Figura 1, en la que se muestran los patrones de difracción correspondientes a muestras de ITQ-7 calcinadas de composición SiO<sub>2</sub> preparadas en distintas condiciones.

Desde el punto de vista de su composición química, ITQ-7 se caracteriza por poseer una relación (Si+Y)/X superior a 8, en la que el elemento X puede estar constituido exclusivamente por Al, y por su baja concentración de defectos de conectividad (<15%, preferiblemente <6%). Además, ITQ-7 puede ser sintetizada sin Al, u otro elemento con estado de oxidación +3, en cuyo caso ITQ-7 es una nueva forma polimórfica de la sílice, de naturaleza microporosa.

La presente invención se refiere también al método de preparación de ITQ-7. Este comprende un tratamiento térmico a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO<sub>2</sub> (como, por ejemplo, tetraetilotortosilicato, sílice soloidal, sílice amorf), un catión orgánico en forma de hidróxido, preferentemente hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano (I), ácido fluorhídrico y agua.



Alternativamente, es posible utilizar el catión orgánico en forma de sal (por ejemplo, un haluro, preferiblemente cloruro o bromuro) y sustituir el ácido fluorhídrico por una sal de fluor, preferentemente  $\text{NH}_4\text{F}$ . La mezcla de reacción se caracteriza por su pH relativamente bajo,  $\text{pH}<12$ , preferiblemente  $\text{pH}<10$ , pudiendo ser asimismo neutro o 5 ligeramente ácido.



El catión I presenta dos carbonos asimétricos y puede ser utilizado tanto como mezcla racémica o como cualquiera de sus dos enantiómeros o como mezclas de 10 ambos enantiómeros.

Opcionalmente es posible adicionar una fuente de otro elemento tetravalente Y y/o trivalente X, preferentemente Ti o Al. La adición de este elemento puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción o en un tiempo intermedio durante dicho calentamiento. En ocasiones puede ser conveniente 15 además introducir en algún momento de la preparación cristales de ITQ-7 (hasta un 15% en peso respecto del conjunto de óxidos inorgánicos, preferiblemente menos de un 10% en peso) como promotores de la cristalización (sembrado). La composición de la mezcla de reacción responde a la fórmula empírica general

$$20 \quad r\text{R}_2\text{O}:a\text{HF}:x\text{XO}_2:y\text{YO}_2:\text{SiO}_2:w\text{H}_2\text{O}$$

donde X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al; Y es uno o varios elementos tetravalentes; R es un catión orgánico, preferiblemente 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano; y los valores de r, a, x, y y w están en los rangos 25

$r=0,05-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$a=0-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$x=0-0,12$

$y=0-0,5$

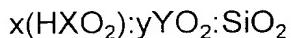
30  $w=0-100$ , preferiblemente 1-50, más preferiblemente 1-15

El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla. Una vez finalizada la cristalización se separa el producto sólido y se seca. La posterior calcinación a temperaturas entre 400 y 650°C, 35 preferiblemente entre 450 y 600°C, produce la descomposición de los restos orgánicos ocluidos en la zeolita y la salida de éstos y del anión fluoruro, dejando libres los canales zeolíticos.

Este método de síntesis de la zeolita ITQ-7 tiene la particularidad de que no requiere la introducción en el medio de reacción de cationes alcalinos. Como 40 consecuencia el catión orgánico R es el único catión que compensa cargas de red cuando la zeolita contiene un elemento trivalente en su red cristalina. Por tanto, una simple calcinación para descomponer el catión orgánico deja a la zeolita en forma



ácida, sin necesidad de recurrir a procesos de intercambio catiónico. El material una vez calcinado responde, por tanto, a la fórmula general



en la cual  $x$  posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero;  $y$  tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4.

10

### Ejemplos

#### Ejemplo 1:

Este ejemplo ilustra la preparación de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano.

En un matraz de fondo redondo de 500 ml con una disolución compuesta de 380 ml de H<sub>2</sub>O y 15 g de NaOH, se añaden 94,1 g de 1,4-dibromobutano, 99% Aldrich y la mezcla se pone a reflujo en agitación. Cuando la disolución comienza a refluir se añaden gota a gota y en un periodo de 2 horas 68,0 g de 1,3,3,-trimetil-6-azabiciclo(3.2.1.)octano (Aldrich).Después de 3 horas a reflujo se deja enfriar la mezcla y se añaden 150 g de una disolución acuosa de NaOH al 40% en peso. Se añade cloroformo y con la ayuda de un embudo de decantación se toma la parte orgánica. La operación se repite tres veces y finalmente se elimina el disolvente orgánico en un rotavapor. El sólido obtenido se lava con éter siendo la cantidad obtenida de 116,8 g. Se puede purificar el sólido mediante una recristalización en metanol/acetato de etilo con un rendimiento del 90 %. El espectro de resonancia magnética nuclear en D<sub>2</sub>O indica que es el producto de la ciclación mediante sustitución nucleofílica, es decir, bromuro del catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano. El análisis elemental ofrece este resultado: 4,63 % N, 55,26 % C, 8,53 % H.

La forma hidróxido del agente director de estructura se obtiene mediante intercambio aniónico usando una resina Dowex 1 (Sigma) previamente lavada con agua destilada hasta pH=7. A una disolución de 18,70 g del producto anterior en 75,8 g de agua se le añade 75,5 g de resina y se deja en agitación unas 12 horas. Después de filtrar la resina se valora la disolución con HCl (aq.), usando fenoltaleína como indicador, encontrándose una eficiencia en el intercambio del 92,6 %. Esta disolución puede concentrarse en el rotavapor para su utilización en síntesis de tamices moleculares, por ejemplo en concentración 1M.

40 Ejemplo 2:

Este ejemplo ilustra la preparación de ITQ-7 mediante el uso del catión 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano.

Sobre 56,62 g de una disolución de hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano que contiene 0,81 moles de hidróxido en 1000 g, se añade 45 19,01g de tetraetilortosilicato (TEOS). Se agita la mezcla y se permite la evaporación de 48.53 g de sustancia, correspondiente al alcohol procedente de la hidrólisis del



TEOS más una cierta cantidad de agua. Se añade 1.90 g de una disolución de HF en agua (48 % en peso) y se homogeneiza la mezcla. La pasta obtenida se introduce en un autoclave provisto de una funda interna de politetrafluoretileno y se calienta a 150°C a la vez que el autoclave se mantiene en rotación (60rpm) durante 13 días.

- 5 Entonces, el autoclave se enfriá, el contenido se filtra, el sólido se lava con agua y se seca a 100°C (20.5 g de sólido por 100g de gel). El patrón de difracción de rayos X muestra que el sólido es ITQ-7 pura (Figura 2). La calcinación a 580°C en aire durante 3 horas permite eliminar las especies ocluidas y el patrón de difracción obtenido se muestra en la figura 3.

10

#### Ejemplos 3 a 6:

Estos ejemplos ilustran la preparación de ITQ-7 en otras condiciones de temperatura y composición química usando el catión 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano.

- Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, con las cantidades y concentraciones de reactivos, masa evaporada, temperatura y tiempo de cristalización que se recogen en la siguiente tabla, en la que ROH significa hidróxido de 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano. En ocasiones, se obtiene una mezcla de las zeolitas ITQ-7 y Beta. Los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los productos ITQ-7 una vez calcinados se muestran en las figuras 4 a 6.

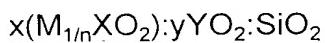
ejemplo	TEOS	disolución de ROH	evapo- ración	HF, 48% en agua	Tempe- -ratura	tiem- po	Rendi- miento	DRX
	masa (g)	concentra- ción(mol*10 <sup>3</sup> )	masa (g)	masa (g)	masa (g)	(°C)	(dias)	(% en masa) (figura)
3	17.71	0.62	68.93	69.15	1.77	175	12	26.9 ITQ-7(4)
4	18.25	1.01	43.51	44.09	1.83	135	14	27.8 Beta+ITQ-7
5	10.33	1.07	24.64	23.66	1.03	150	10	24.4 ITQ-7 (5)
6	2.61	0.90	41.87	34.40	1.56	150	15	2.8 ITQ-7(6)

se observa la presencia de una impureza muy pequeña de zeolita Beta.



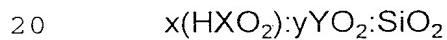
Reivindicaciones:

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con un patrón de difracción de rayos X concordante con el establecido en las Tablas I y II para el  
 5 material tal y como se sintetiza y después de calcinación, respectivamente y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



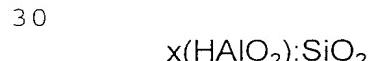
10 en la cual  $x$  posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero;  $y$  tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero;  $M$  es  $H^+$  o un catión inorgánico de carga  $+n$ ;  $X$  es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e  $Y$  es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por  
 15 ejemplo, Ti, Ge, V).

2. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual  $X$  es un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr,...),  $Y$  es un elemento tetravalente diferente del Si (Ti, Ge, V,...),  $x$  posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero,  $y$  posee un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual cero, y donde el  
 25 catión  $H^+$  puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o trivalentes.

3. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse por la siguiente fórmula empírica



en la cual  $x$  posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero y donde el catión  $H^+$  puede ser intercambiado por otros cationes orgánicos o inorgánicos mono-, di- o  
 35 trivalentes.

4. Una zeolita de acuerdo con la reivindicación 1 cuya composición química en el estado calcinado y anhidro puede representarse como  $SiO_2$ .

40. 5. Un método para sintetizar zeolitas en el que una mezcla de reacción que contiene una fuente de  $SiO_2$ , el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano en forma racémica, como algunos de sus enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de fluor  $F^-$ , una fuente de uno o varios elementos tetravalentes  $Y$  diferentes al Si, una fuente de uno o varios elementos trivalentes  $X$  y  
 45 agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la



mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

5  $X_2O_3/SiO_2=0-0,25$

$ROH/SiO_2=0,05-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$F/Si=0-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$YO_2/SiO_2=0-0,5$

$H_2O/SiO_2=0-100$ , preferiblemente 1-50 , más preferiblemente 1-15.

10

6. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones anteriores en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de  $SiO_2$ , el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano en forma racémica o como alguno de sus

15 enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de aniones fluoruro, una fuente de uno o varios elementos trivalentes X y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

20

$X_2O_3/SiO_2=0-0,25$

$ROH/SiO_2=0,05-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$F/Si=0-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$H_2O/SiO_2=0-100$ , preferiblemente 1-50 , más preferiblemente 1-15.

25

7. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 3 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de  $SiO_2$ , el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano en forma racémica, como alguno de sus

30 enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de aniones fluoruro, una fuente de Al y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

35

$Al_2O_3/SiO_2=0-0,25$

$ROH/SiO_2=0,05-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$F/Si=0-4,0$ , preferiblemente 0,1-3,0

$H_2O/SiO_2=0-100$ , preferiblemente 1-50 , más preferiblemente 1-15.

40

8. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 4 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de  $SiO_2$ , el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano en forma racémica, como alguno de sus

45 enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de aniones fluoruro y agua se somete a calentamiento con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente



entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

5 ROH/SiO<sub>2</sub>=0,05-4,0, preferiblemente 0,1-3,0

F/Si=0-4,0, preferiblemente 0,1-3,0

H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0-100, preferiblemente 1-50 , más preferiblemente 1-15.

10 9. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1 y 2 en la que una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO<sub>2</sub>, el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano en forma racémica, como alguno de sus enantiómeros o mezclas de ellos, una fuente de anión fluoruro, una fuente de uno o varios elementos tetravalentes Y diferentes al Si, y agua se somete a calentamiento  
15 con o sin agitación a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 180°C, hasta conseguir su cristalización, y en el que la mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

20 ROH/SiO<sub>2</sub>=0,05-4, preferiblemente 0,1-3,0  
F/Si=0-4, preferiblemente 0,1-3,0

YO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>=0-0,5

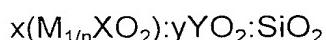
H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0-100, preferiblemente 1-50, más preferiblemente 1-15.

25

10. Un método de síntesis del material cristalino de las reivindicaciones 1-4 de acuerdo con las reivindicaciones 5-9 en el que el catión orgánico 1,3,3-trimetiltriciclo-6-azonio-[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecano en forma racémica, como alguno de sus enantiómeros  
30 o mezclas de ellos es añadido en forma de hidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferentemente un haluro, y el anión fluoruro es añadido en forma de ácido fluorhídrico o de una sal, preferiblemente fluoruro amónico, de manera que el pH de la mezcla es igual o inferior a 12, preferiblemente inferior a 11 y puede ser incluso neutro o ligeramente ácido.

35

11.- Un método de síntesis de un material cristalino microporoso de acuerdo con la reivindicación 10 y anteriores, en el que tal material cristalino posee un patrón de difracción de rayos X substancialmente concordante con el establecido en las Tablas I y II para el material tal y como se sintetiza y después de calcinación, respectivamente,  
40 y con una composición química en el estado calcinado y anhidro que puede representarse por la siguiente fórmula empírica



45 en la cual x posee un valor inferior a 0,06, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor inferior a 0,1, pudiendo ser asimismo igual a cero; M es H<sup>+</sup> o un catión inorgánico de



carga +n; X es un elemento químico con estado de oxidación +3 (como, por ejemplo, Al, Ga, B, Cr) e Y es un elemento químico con estado de oxidación +4 (como, por ejemplo, Ti, Ge, V).

- 5 12. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5-10 donde a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino (preferentemente con las características del material de las reivindicaciones 1-4 y 11) como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida en el rango 0,01 a 15% en peso con respecto al total de  
10 sílice añadida, preferentemente 0,05 a 5%.
13. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-4 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5-10 y 12 donde no se añaden cationes alcalinos a la mezcla de reacción.
- 15 14. Un método para sintetizar la zeolita de las reivindicaciones 1-3 y 11 según el procedimiento de las reivindicaciones 5, 6, 7, 9, 10 y 12, donde se introduce una fuente de un elemento tetravalente distinto al Si o de un elemento trivalente en una etapa intermedia durante el calentamiento de la mezcla de reacción.

20



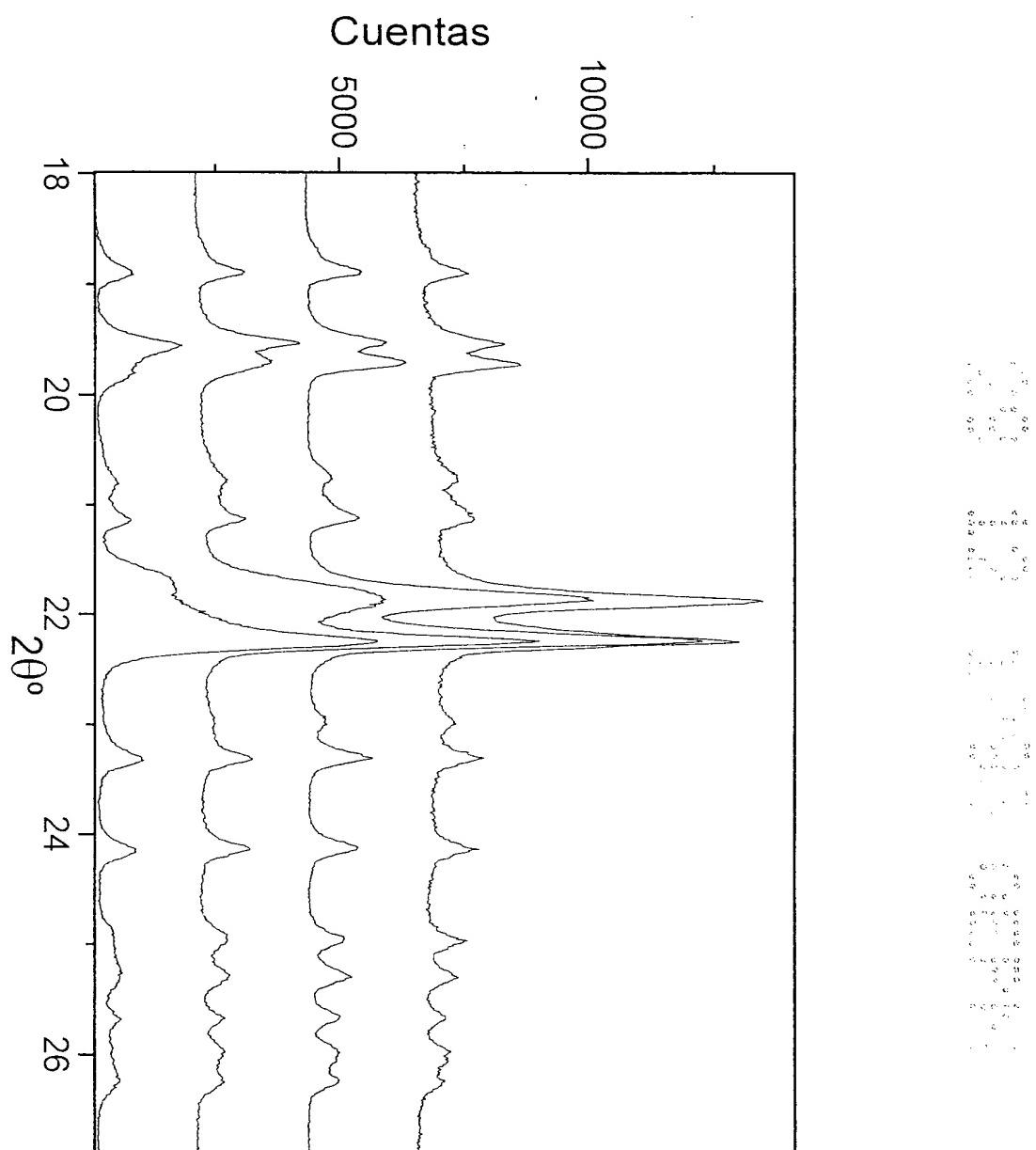


Figura 1.- Patrones de difracción de rayos X de muestras de lTQ-7 calcinadas de composición  $\text{SiO}_2$ , sintetizadas en distintas condiciones y mostrando variaciones en intensidad relativa y anchura de picos



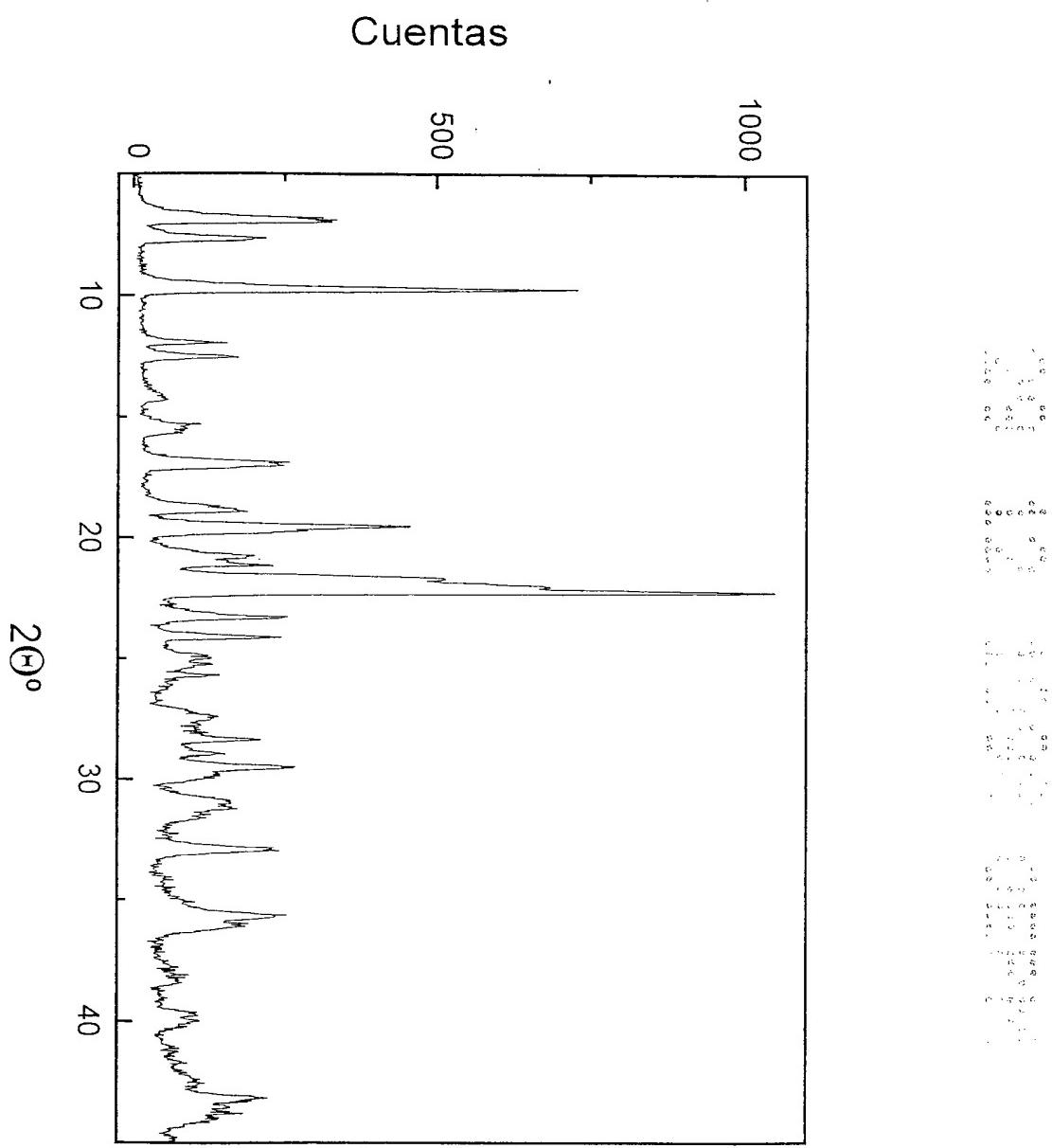


Figura 2.- Patrón de difracción de Rayos X de polvo de ITQ-7 preparada en el ejemplo 2  
(condiciones de barrido: rendija variable, área irradiada fija, 0.03°/paso, 1s/paso)



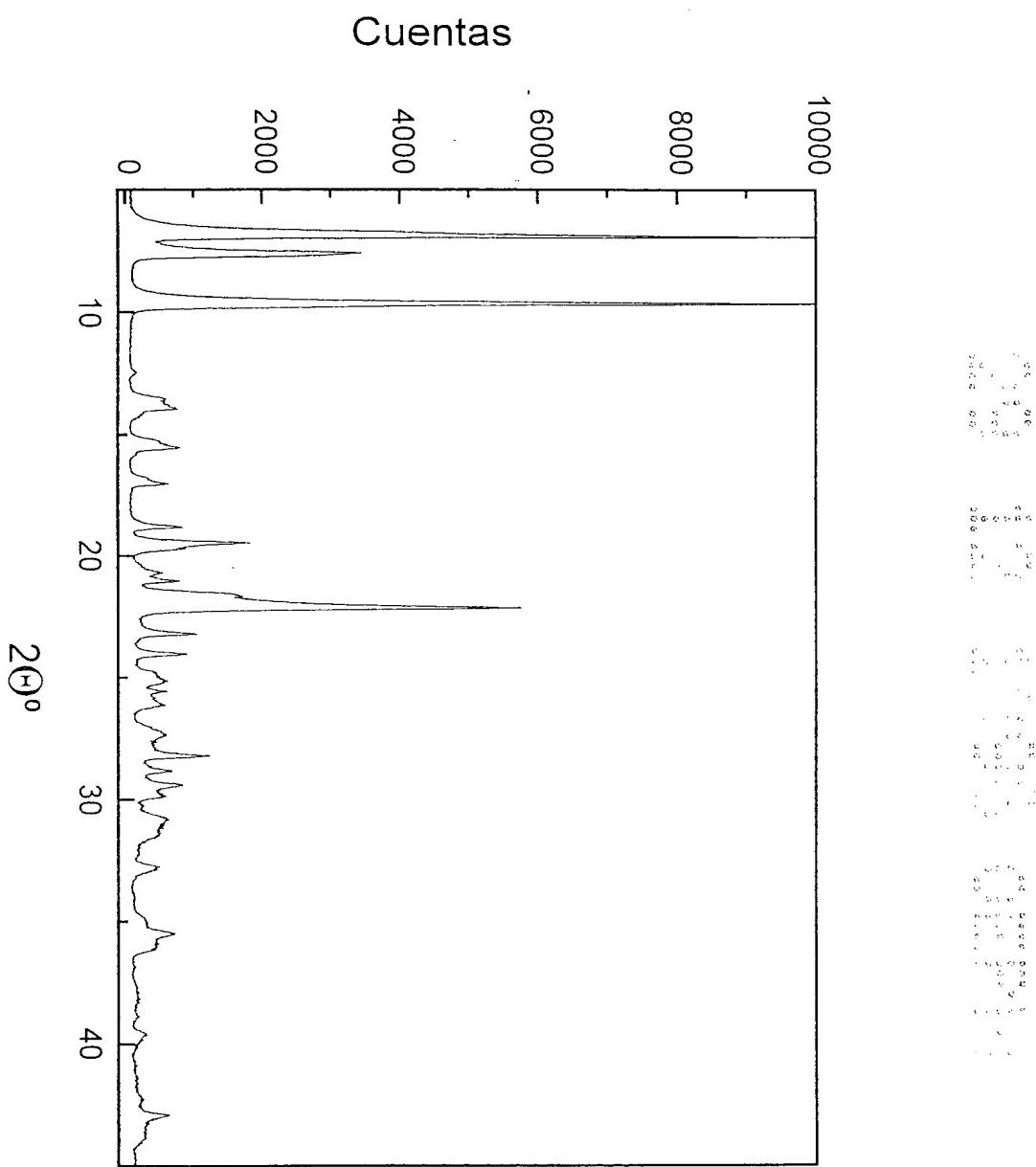


Figura 3.- Patrón de difracción de Rayos X de polvo de ITQ-7 calcinada preparada en el ejemplo 2 (condiciones de barrido: rendija fija, 0.01°/paso, 11s/paso)



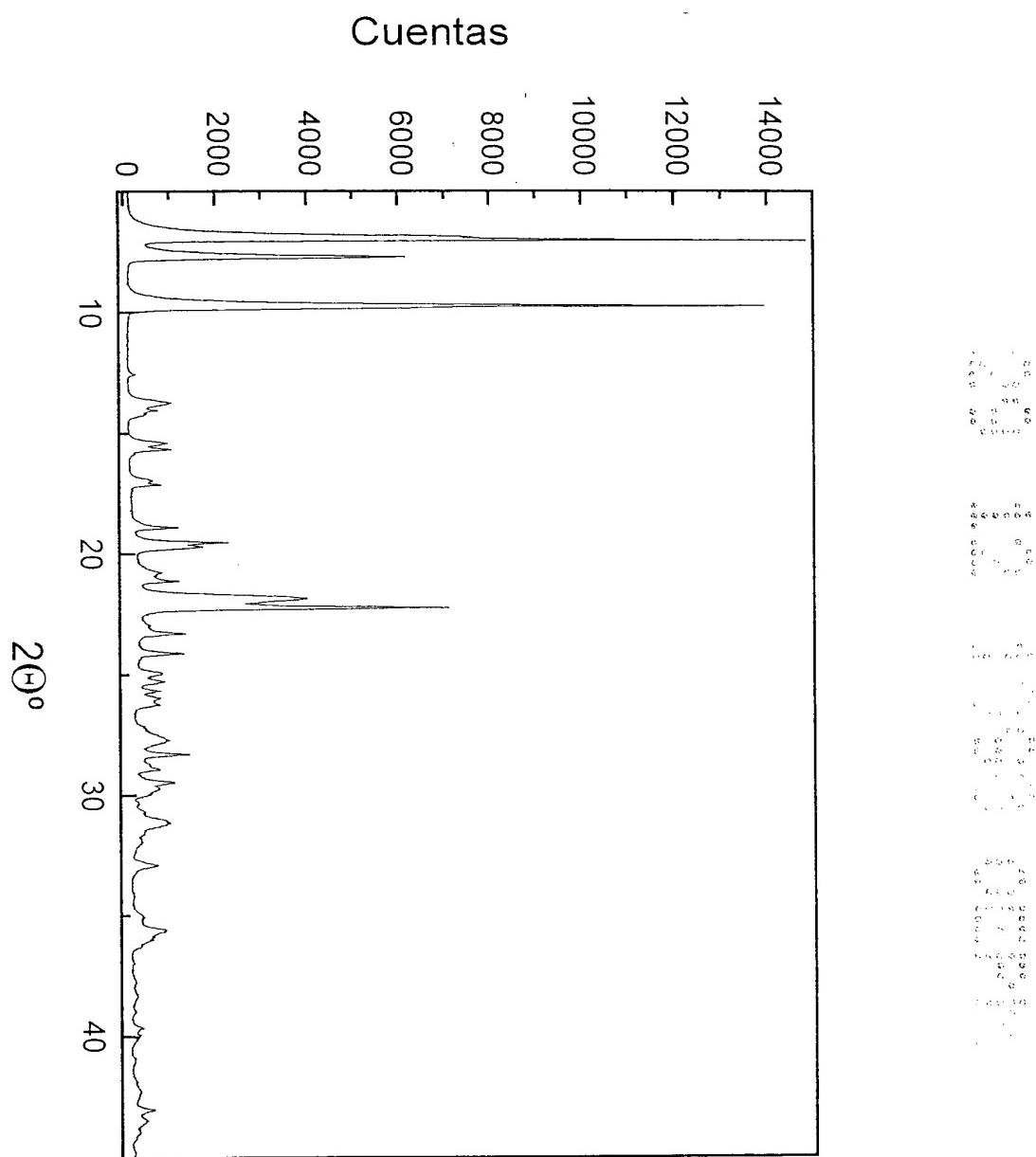
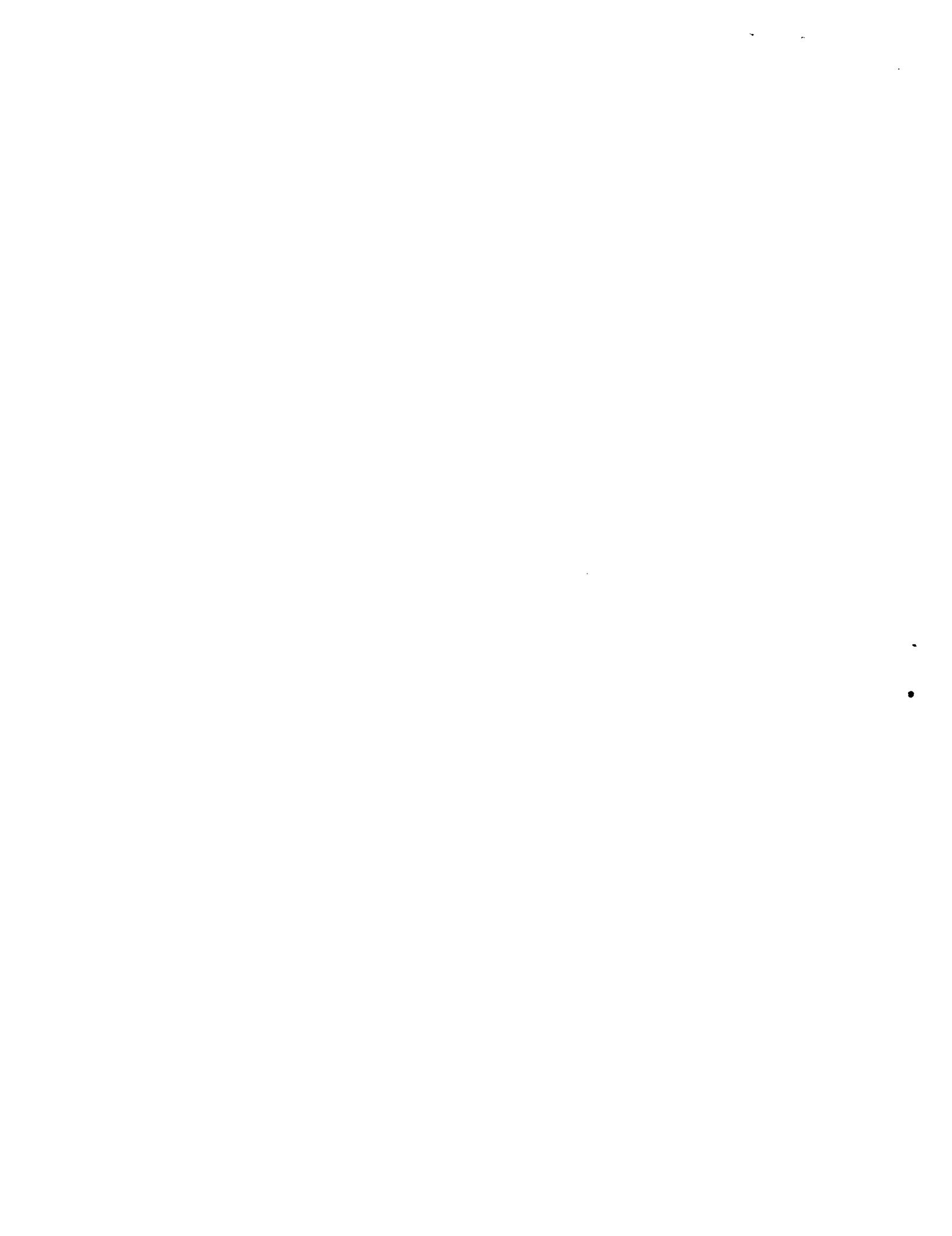


Figura 4.- Patrón de difracción de Rayos X de polvo de ITQ-7 calcinada preparada en el ejemplo 3 (condiciones de barrido: rendija fija, 0.01°/paso, 15s/paso)



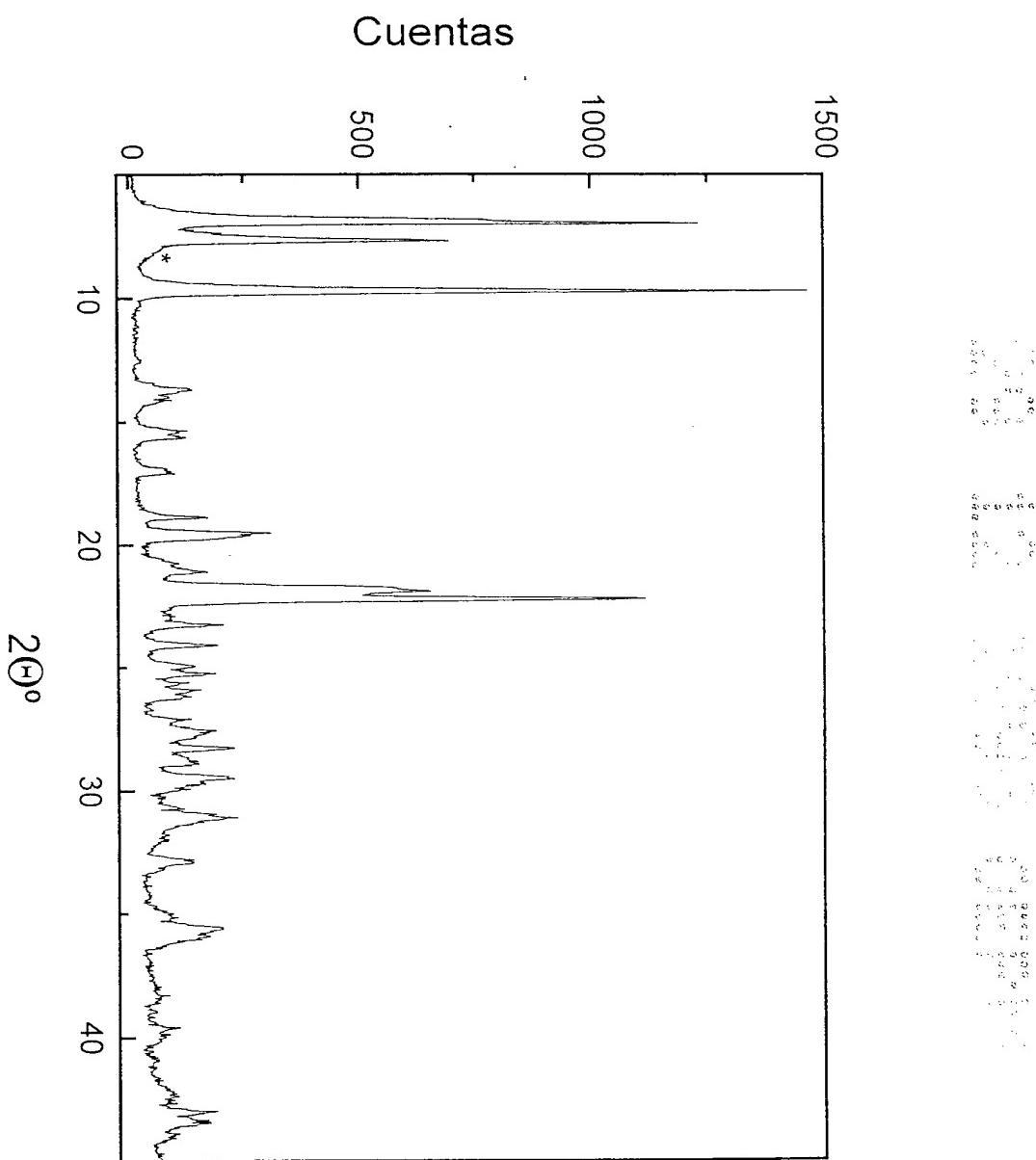


Figura 5.- Patrón de difracción de Rayos X de polvo de ITQ-7 calcinada preparada en el ejemplo 5 (condiciones de barido: rendija variable, área irradiada fija,  $0.03^\circ/\text{paso}$ ,  $1\text{s}/\text{paso}$ ). El asterisco muestra la presencia de una pequeña impureza de zeolita Beta.



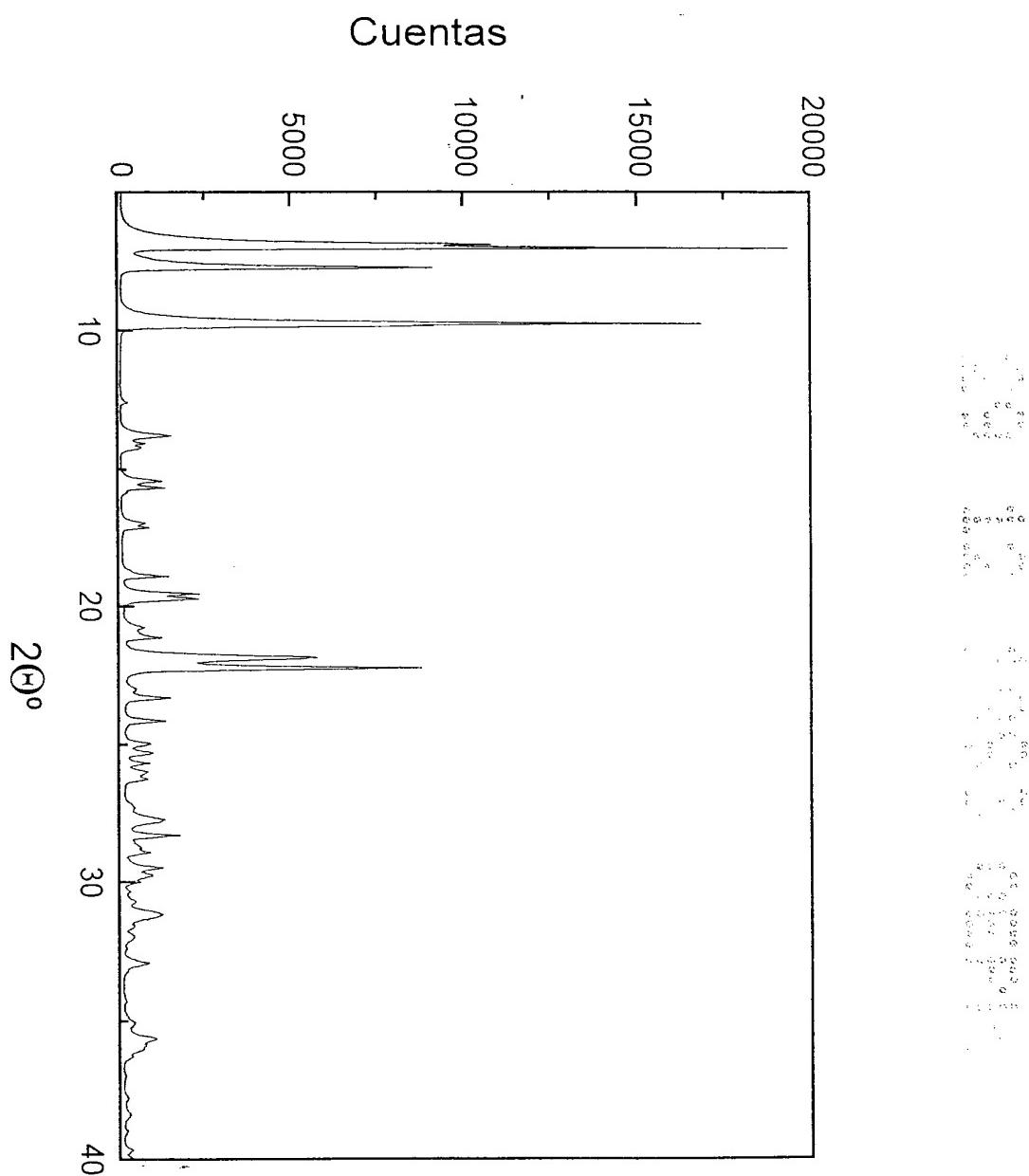


Figura 6.- Patrón de difracción de rayos X de polvo de ITQ-7 calcinada preparada en el ejemplo 6 (condiciones de barrido: rendija fija,  $0.01^\circ/\text{paso}$ ,  $10\text{s}/\text{paso}$ )

